

MANUFACTURE OF PRINTING PLATE USING ORIGINAL PLATE OF POSITIVE TYPE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

Patent Number: JP2000131828
Publication date: 2000-05-12
Inventor(s): SHIMIZU SHINJI; KOJIMA YASUHIKO; OE KOJI; WATANABE YASUYUKI; TASHIRO NAMIIYUKI
Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEM INC
Requested Patent: JP2000131828
Application Number: JP19980307097 19981028
Priority Number(s):
IPC Classification: G03F7/00; B41N1/14; G03F7/095; G03F7/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a good printing plate by an easy improved processing method in a processing step after writing with light beams having high density energy in an original plate of a positive type planographic printing plate obtained by coating the top of an original plate with a layer of a heat sensitive composition and capable of direct writing of digital information from a computer.

SOLUTION: An original plate of a positive type planographic printing plate with a positive type photosensitive layer containing o-quinonediazido compounds as a photosensitive material on the substrate having a hydrophilic surface and a layer of a heat sensitive composition containing at least a material which absorbs light and generates heat and a high molecular compound soluble or dispersible in an aqueous alkali solution and preferably containing a fluorine- containing surfactant on the photosensitive layer is imagewise exposed with light beams having high density energy and developed with an alkaline developer to form a printing plate image. Washing, gumming and drying are then carried out as post-treatment.

Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-131828

(P2000-131828A)

(43)公開日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/095		G 0 3 F 7/095	2 H 1 1 4
7/40		7/40	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 18 頁)

(21)出願番号	特願平10-307097	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成10年10月28日(1998.10.28)	(72)発明者	清水 真司 群馬県館林市大街道1-9-14
		(72)発明者	児島 靖彦 埼玉県鴻巣市赤見台1-14-3-403
		(72)発明者	小江 紘司 埼玉県北本市東間5-90
		(74)代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型平版印刷版原版を用いた印刷刷版作製方法

(57)【要約】

【課題】 ポジ型P S版の上に感熱性組成物層を塗設して成る、コンピューターからのデジタル情報を直接書き込めるポジ型平版印刷版原版を用い、高密度エネルギー光による書き込み後の処理工程において、簡便で改良された処理方法により良好な印刷刷版を得る方法を提供すること。

【解決手段】 親水性表面を持つ支持体の上に。ーキノンジアジド化合物類を感光性材料としたポジ型感光性層及び少なくとも光を吸収し熱を発生する物質及びアルカリ水可溶性又は分散性高分子化合物を含有し、更に好ましくは弗素系界面活性剤を含有した感熱性組成物層をこの順に有するポジ型平版印刷版原版を用い①高密度エネルギー光による画像様露光工程、②アルカリ性現像液を用いて現像処理し印刷刷版画像を形成する工程、③水洗、ガム引き、乾燥の後処理工程を有することを特徴とする、改良された平版印刷刷版作製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性表面を持つ支持体の上に、 α -キノンジアジド化合物類を感光材料としたポジ型感光性層及び感熱性組成物層をこの順に有するポジ型平版印刷版原版を用いた平版印刷版作製方法であって、①高密度エネルギー光による画像様露光工程、②アルカリ性現像液を用いる現像処理による印刷版画像形成工程、③水洗、ガム引き、乾燥の工程を含む後処理工程を経ることを特徴とする平版印刷版作製方法。

【請求項2】 感熱性組成物層が、少なくとも光を吸収し熱を発生する物質とアルカリ水可溶性又はアルカリ水分散性高分子化合物を含有するものである請求項1に記載の平版印刷版作製方法。

【請求項3】 感熱性組成物層が、光を吸収し熱を発生する物質としての顔料及び／又はグラフト重合された顔料と、アルカリ水可溶性高分子化合物とを含有するものである請求項1又は2に記載の平版印刷版作製方法。

【請求項4】 感熱性組成物層が、光を吸収し熱を発生する物質としての顔料及び／又はグラフト重合された顔料と、アルカリ水中に分散された高分子エマルションとを含有するものである請求項1又は2に記載の平版印刷版作製方法。

【請求項5】 感熱性組成物層が、光を吸収し熱を発生する物質としての顔料及び／又はグラフト重合された顔料と、アニオン型自己水分散性樹脂粒子とを含有するものである請求項1又は2に記載の平版印刷版作製方法。

【請求項6】 感熱性組成物層が、光を吸収し熱を発生する物質及びアルカリ水可溶性又は分散性高分子化合物として、アニオン性基含有のグラフト重合された顔料を含有するものである請求項1又は2に記載の平版印刷版作製方法。

【請求項7】 感熱性組成物層が、光を吸収し熱を発生する物質及びアルカリ水可溶性又は分散性高分子化合物として、顔料を樹脂粒子中に含有したアニオン型自己水分散性樹脂粒子を含有するものである請求項1又は2に記載の平版印刷版作製方法。

【請求項8】 感熱性組成物層に弗素系界面活性剤を含有する請求項1～7の何れかに記載の平版印刷版を作製する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はオフセット印刷分野で使用される平版印刷版に関し、特にコンピューター等によるデジタル信号から直接製版できるいわゆるコンピューターツウプレート（CTP）版として使用されるポジ型平版印刷版原版を用いた平版印刷版を作製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来コンピューターのデジタル信号から

直接製版するシステムとしては、①電子写真法によるもの、②Arレーザーによる露光と後加熱によるもの、③近赤外から赤外の高密度エネルギー光による露光と後加熱によるもの、④銀塩の拡散転写を利用したもの、⑤放電やレーザー光によりシリコンゴム層を破壊することによるもの、⑥従来からの感光性層を持つ平版印刷版（PS版）の上にマスク層を設け、マスク層に画像形成し、全面露光、現像、後処理を経て印刷版を得るもの等が知られている。これら何れの方法においても、現時点で実用的に印刷版として使用するにはそれぞれ一長一短があり、更なる検討が続けられているのが現状である。その中で特に⑥の技術による版材は、高解像度の画像が得られること、大きい版にも対応できること、最終的に出来上がった印刷版は従来のPS版と全く同じであることから印刷に際して印刷オペレーターの経験的な慣れがあること等の理由から、従来のフィルムとPS版を使用した製版システムからコンピューターツウプレート（CTP）版システムへ技術移行するに当たり、現場作業からスムーズに受け入れられる技術システムとして注目されている。

【0003】 従来のPS版上にマスク画像を形成させる方法としては、i) インクジェットによる書き込み法、ii) 感熱転写による方法、iii) 銀塩層を塗布し、銀塩層への画像様露光と湿式現像処理を経てマスク像を得る方法、iv) PS版上に設けたマスク層を高密度エネルギー光により破壊して画像を形成する方法、v) PS版上に設けたマスク層に高密度エネルギー光により画像を書き込み、現像してマスク画像を形成する方法等が知られている。

【0004】 この中でi) とii) は高解像度が得られないことや書き込み速度が遅いことなど、iii) は高解像度が得られるが後処理が煩雑である等の問題がある。iv) の高密度エネルギー光による破壊方法は、例えば特開昭50-113307号、同50-102401号、同50-158405号、同53-23705号、同53-33702号、同58-18290号、同60-83893号、同61-36750号等により公知の技術である。実用上の問題としては破壊跡が不揃いで高解像度が得難いこと、書き込み時に飛散や蒸発が起こり機器の汚染をまねくこと、通常800～1200mJ/cm²の高エネルギーを必要とするため書き込み速度が遅くなり大きい版では書き込みに時間がかかること等の問題がある。別に、通常高密度エネルギー光を用いて画像を形成させる場合にはバンディングと言う故障が発生し易い。バンディングとは、光源となるレーザー素子の出力パワーのバラツキや、線状に高密度エネルギー光を走査させた場合に照射面内に於ける光強度分布の異なりが走査線と走査線の境界付近に現れバンド状の模様として認められる現象で、高密度エネルギー光により直接印刷材料などに書き込みを行う場合には多発的に認め

られるもので、この高密度エネルギー光による破壊方法では特に生じ易いと言う問題がある。

【0005】v) によるPS版上に設けたマスク層に高密度エネルギー光により画像を書き込み、現像してマスク画像を形成する方法については、光エネルギー量としてi v) の破壊方法と比べると低いエネルギー量の露光量により画像書き込みができること、画像書き込み時にクリーンな処理が可能なこと、バンディングに関してはマスク形成後の全面露光工程に於いて緩和、均一化することができるために、高密度エネルギー光により発生するバンディング等の故障のないこと、マスク層が存在するため、特別な安全光を必要とせず、通常の室内照明灯等の下で作業を行っても支障なく良好な印刷版を作製することが出来ること、後工程としての感光性層の現像処理に際しては、不要な感光性層の除去と同時にマスク画像層が除去できるため、印刷版を得るための容易で安価な処理方法が提供されること、などの特徴があり、特願平9-288445号、同10-15719号、同10-71825号などにより開示されてきた。

【0006】しかしながら、v) の方法における印刷版作製方法としては、高密度エネルギー光による画像書き込み後、現像処理を行ってマスク画像を形成させたあとUV光による全面露光を行い、その後さらに感光性層(PS版感光性層)の現像処理を実施することが必要で、処理工程が多く煩雑であった。一応、後処理工程を一貫して処理できる自動現像機も市販されてはいるが、異なる組成の現像液を2種以上用いねばならず、処理液管理の面でも煩雑であると言う問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、コンピューター等のデジタル信号から直接製版可能であるコンピューターツウプレート版であるポジ型平版印刷版原版を用いた印刷版作製方法において、ポジ型平版印刷版原版への高密度エネルギー光による画像書き込み後、二度に亘る現像処理やUV光による全面露光などの煩雑な後処理工程を必要としない、ただ1回の現像処理により良好な印刷版を得ると言う、後処理工程の改良された印刷版作製方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は親水性表面を持つ支持体の上に、 α -キノンジアジド化合物類を感光性材料としたポジ型感光性層及び、少なくとも光を吸収し熱を発生する物質及びアルカリ水可溶性又は分散性高分子化合物を含有せしめた感熱性組成物層をこの順に有するポジ型平版印刷版原版を用い、①高密度エネルギー光による画像様露光工程、②アルカリ性現像液を用いて現像処理し印刷版画像を形成する工程、③水洗、ガム引き、乾燥の後処理工程を行うと言う平版印刷版作製方法により、上記課題を達成することができた。

【0009】即ち、本発明の第一の構成は、親水性表面

を持つ支持体の上に α -キノンジアジド化合物類を感光材料としたポジ型感光性層及び感熱性組成物層をこの順に有するポジ型平版印刷版原版を用いた平版印刷版作製方法であって、①高密度エネルギー光による画像様露光工程、②アルカリ性現像液を用いる現像処理による印刷版画像形成工程、③水洗、ガム引き、乾燥の工程を含む後処理工程を経ることを特徴とする平版印刷版作製方法である。

【0010】本発明の第二の構成は、前記した感熱性組成物層が、少なくとも光を吸収し熱を発生する物質とアルカリ水可溶性又はアルカリ水分散性高分子化合物を含有するものである平版印刷版作製方法である。

【0011】本発明の第三の構成は、感熱性組成物層が、光を吸収し熱を発生する物質としての顔料及び／又はグラフト重合された顔料と、アルカリ水可溶性高分子化合物とを含有するものである平版印刷版作製方法である。

【0012】本発明の第四の構成は、感熱性組成物層が、光を吸収し熱を発生する物質としての顔料及び／又はグラフト重合された顔料と、アルカリ水中に分散された高分子エマルジョンとを含有するものである平版印刷版作製方法である。

【0013】本発明の第五の構成は、感熱性組成物層が、光を吸収し熱を発生する物質としての顔料及び／又はグラフト重合された顔料と、アニオン型自己水分散性樹脂粒子とを含有するものである平版印刷版作製方法である。

【0014】本発明の第六の構成は、感熱性組成物層が、光を吸収し熱を発生する物質及びアルカリ水可溶性又は分散性高分子化合物として、アニオン性基含有のグラフト重合された顔料を含有するものである平版印刷版作製方法である。

【0015】本発明の第七の構成は、感熱性組成物層が、光を吸収し熱を発生する物質及びアルカリ水可溶性又は分散性高分子化合物として、顔料を樹脂粒子中に含有したアニオン型自己水分散性樹脂粒子を含有するものである平版印刷版作製方法である。

【0016】本発明の第八の構成は、感熱性組成物層に弗素系界面活性剤を含有する平版印刷版を作製する方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、親水性表面を持つ支持体の上に α -キノンジアジド化合物類を感光性材料としたポジ型感光性層及び、少なくとも光を吸収し熱を発生する物質、アルカリ水可溶性又はアルカリ水分散性高分子化合物を含有した感熱性組成物層をこの順に有することを特徴とするポジ型平版印刷版原版に於いて、該感熱性組成物層に高密度エネルギー光を画像様に照射すると、下層のポジ型感光性層が画像様に熱変性を起こしてアルカリ性現像液に可溶化すると言う新規な発見に基づ

きなされたものである。従来、 α -キノンジアジド化合物類を感光性材料としたポジ型感光性層は、光エネルギーを受けてカルボン酸に変化しアルカリ現像液に可溶化すること、及び熱的変性を受けた場合には架橋により硬化及び不溶化することは広く知られていた。しかし本発明による如く、熱変性によりアルカリ現像液に可溶化することは知られていなかった。

【0018】更に又、感熱性組成物層中に弗素系界面活性剤を含有させることにより、画像部と非画像部間の現像速度の差異が生じ、全体として現像時に画像部／非画像部のコントラストが大きくなり、印刷刷版画像を効率良く得ることができるという発見もなされた。即ち、弗素系界面活性剤を含有した感熱性組成物層は塗布・乾燥工程に於いて、弗素系界面活性剤が感熱性組成物層の極表面層に偏在しており、アルカリ性現像液の層中への浸透に際して抵抗性を持っているが、熱的に変性された画像部では弗素系界面活性剤が破壊除去されたり、固相の配向が乱れることによりアルカリ性現像液の層中への浸透が効率良く行われる様になり、画像部と非画像部間での現像処理効率が大きく異なることになるという新しい現象の発見に基づきなされたものである。以下、本発明のポジ型平版印刷版原版を使用して、印刷刷版を作製する方法について説明する。

【0019】本発明のポジ型平版印刷版原版は、コンピューター等からのデジタル画像情報を基に、高密度エネルギー光を使用して直接版上に画像書き込みができる、いわゆるコンピューターツープレート（CTP）版である。本発明によるポジ型平版印刷版原版を使用して、良好な印刷刷版を作製する方法としては、まず、本発明によるポジ型平版印刷版原版を、高密度エネルギー光を光源とした画像露光機等に装着し、コンピューターからのデジタル情報を直接本発明のポジ型平版印刷版原版上に画像書き込みを行うことである。この時使用することのできる高密度エネルギー光光源としては、発振波長が300～950nmの各種半導体レーザー、炭酸ガスレーザー（発振波長：10.6nm）、YAGレーザー（発振波長：532nm・1064nm）、エキシマレーザー（発振波長：193nm・308nm・351nm）アルゴンレーザー（発振波長：488nm）等があり、何れの場合も、光源の特定波長を吸収し熱に変換でき得る適当な顔料を選び、感熱性組成物層に添加することにより使用できる。また、本発明によるポジ型平版印刷版原版は露光の前後の取扱いにおいて、特別の安全光を必要とせず通常室内光の下で作業を進めることができると言う特徴を持っている。

【0020】高密度エネルギー光により画像をき込まれた本発明によるポジ型平版印刷版原版は、アルカリ剤を含有したアルカリ性現像液により現像処理が行われる。本発明に用いるアルカリ性現像液としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カ

リウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水等のような無機アルカリ剤及びテトラアルキルアンモニウムハイドライド等の様な有機アルカリ剤の水溶液が適当であり、それらの濃度が0.005～20重量%、好ましくは0.01～5重量%になるように添加される。又、現像液には必要に応じ、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、弗素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤等の各種界面活性剤を加えることもできる。

【0021】更に又、本発明に用いるアルカリ性現像液には必要に応じて、ポジ型PS版の感光性層を浸食しない範囲で、若干の有機溶剤を添加しても良い。その具体例としては、例えば、エタノール等のアルコール類や酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レブリン酸ブチル、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルビノール、*n*-アミルアルコール、メチルアミルアルコール、キシレン、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等を挙げることができ、使用量としては5重量%以下である。

【0022】実用的には、通常市販されている濃縮型ポジ型PS版現像用の現像液を1～20倍に希釈して本発明のアルカリ性現像液として使用することが出来る。また、ポジ・ネガ両用の現像液を用いて現像処理することも可能である。

【0023】本発明における現像の処理方法は、条件として温度15～40℃、時間は1秒～2分間、高密度エネルギー光による露光済みの本発明によるポジ型平版印刷版原版を現像液に浸漬し、その後、水洗することにより行われる。必要に応じ、軽く表面を擦る等しても良い。また、現像液を充填した自動現像機等の使用も効果的である。

【0024】本発明のポジ型平版印刷版原版の現像処理を終了した段階では、感熱性組成物層全体および画像書き込みが行われた感熱性組成物層の下層部分に当たるポジ型PS版感光層とが共に溶解除去されており、残されたポジ型PS版感光層の非露光部が印刷刷版におけるインキ受容部となり、印刷物における画像部となる。

【0025】現像処理を終えた本発明のポジ型平版印刷版原版は、水洗及び／又は水系の不感脂化剤による処理が施される。水系の不感脂化剤としては、例えば、アラビアゴム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース等の水溶性天然高分子；ポリビニルアルコール、ポリビ

ニルピロリドン、ポリアクリル酸等の水溶性合成高分子等の水溶液が挙げられ、必要に応じ、これらの水系の不感脂化剤に酸や界面活性剤等が加えられる。不感脂化後乾燥し、印刷刷版として印刷に使用される。

【0026】尚、現像以下の工程は一工程ずつ実施しても差し支えないが、実用的にはこれら作業を一貫して行うことのできる自動現像機を使用するのが作業工程が容易であり、好ましい。

【0027】次いで、本発明によるポジ型平版印刷版原版の感熱性組成物層について説明する。

【0028】本発明に用いる感熱性組成物層中に含有する光を吸収し熱を発生する物質としては、種々の顔料を用いることができる。この様な本発明に使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）等に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料その他ポリマー結合色素等が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染め付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これら具体例の中でも特に近赤外線乃至赤外線レーザーを吸収して効率よく熱を発生し、活性光線に対する遮光性も良好で、しかも経済的にすぐれた物質としてカーボンブラックが好ましく用いられる。

【0029】これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、また公知の表面処理を施して用いても良い。公知の表面処理方法としては、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（たとえば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。これらの表面処理方法については、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）に記載されている。特に、本発明の感熱性組成物層に好ましく用いられるのは、グラフト重合により分散溶媒中への分散性を改良したグラフト化カーボンブラックである。

【0030】本発明に用いられるグラフト化カーボンブラックは、カーボンブラックの存在下で、重合開始剤を用いてビニルモノマーの重合を行い、系内で生成する成長ポリマー鎖を粒子表面で補足する方法、カーボンブラック表面へ導入した重合開始基からグラフト鎖を成長さ

せる方法、カーボンブラック表面の官能基と反応性ポリマーとの反応による方法等により合成して用いることができ、今日では種々の官能基をもった分散性のよいグラフト化カーボンブラックが市販されており、それらを本発明に用いることが出来る。これらグラフト化カーボンブラックに関しては、「カーボンブラック便覧第3版、（カーボンブラック協会編）1995年、167頁」、「カーボンブラックの特性と最適配合および利用技術（技術情報協会）1997年、111頁」等に詳しく説明されており、いづれも本発明に好適に使用される。

【0031】グラフト化されたカーボンブラックの具体例としては、不飽和ポリエステルをカーボンブラックにグラフトした後各種ビニルモノマーとのラジカル重合を行ったもの、カーボンブラックとラウロイルペルオキシドとの反応により得られるCB-ペルオキシド基と各種ビニルモノマーとのラジカル重合反応物、アゾ基を導入したカーボンブラックと各種ビニルモノマーとのラジカル重合反応物、カーボンブラック表面に導入したアシリウムパークロレートとビニルモノマー、ラクトン、環状エーテル、環状アセタール等とのカチオン開環重合物、カーボンブラックに導入されたクロルメチル基と2-オキサソリン類とのカチオン開環異性化重合反応物、カーボンブラックに導入されたベンジリウムパークロレートとビニルモノマー、ラクトン、及び環状エーテル等とのカチオングラフト重合物、カーボンブラックに導入されたカリウムカルボン酸基と β -プロピオラクトンのアニオン開環重合物、カーボンブラックに導入されたカリウムカルボン酸基とエポキシドと環状酸無水物とのアニオン開環交互共重合物、カーボンブラック/ブチルリチウム複合体とメチルメタアクリレートやアクリロニトリルとのアニオングラフト重合物、カーボンブラックに導入されたアミノ基と α -アミノ酸-N-カルボン酸無水物との開環重合物、カーボンブラックの表面に導入された高反応性の官能基、例えば、イソシアナート基、アシルアジド基、アシルクロリド基、エポキシ基、クロロトリアジニル基、活性エステル基等とポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、シリコンジオール、シリコンジアミン及びポリエチレンイミン等とのグラフト重合物等を挙げることが出来る。

【0032】特にこれらグラフト重合されたカーボンブラックの中で、感熱性組成物層を形成する為に必要な塗工液中において、アルカリ水可溶性または分散性高分子化合物と混合して好適に分散し得るものとして、アニオン性基をグラフト重合物中に含有するものが挙げられる。その様なアニオン性基としては、燐酸基、スルホン基、硫酸基、カルボキシル基があり、特に好適にはカルボキシル基が挙げられる。この様な、アニオン性基として好ましいカルボキシル基をカーボンブラックのグラフト樹脂中に導入する方法の例について述べる。

【0033】カルボキシル基を有するビニル系グラフト

重合体は、カルボキシル基を有する重合性モノマーを含有する重合性モノマー組成物をグラフト重合することによって、または予めカルボキシル基を有する重合性モノマーを含有する重合性モノマー組成物を共重合することによって得られた重合物をカーボンブラックにグラフトすることによって容易に製造することが出来る。カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノブチル等のマレイン酸モノアルキル類、イタコン酸モノブチル等のイタコン酸モノアルキル類等が挙げられる。

【0034】その他、無水マレイン酸等の酸無水基を有する重合性モノマーをグラフト重合して得られる酸無水基含有グラフト重合体に、ブチルアルコール等のモノアルコールを付加する方法、水酸基を有する重合性モノマーをグラフト重合して得られる水酸基含有ビニル系グラフト重合体に、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の酸無水基含有化合物を付加する方法等によってもカルボキシル基を導入することが出来る。

【0035】カルボキシル基を有するポリエステル樹脂は、一塩基酸、二塩基酸、三官能以上の多塩基酸等のカルボキシル基を有する化合物と、ジオール、ポリオール等の水酸基を有する化合物とを適宜選択して、溶融法、溶剤法等の公知の方法により脱水縮合させてポリエステル樹脂を製造する際に、カルボキシル基が残存するように反応すれば良い。カルボキシル基は、主に、ポリエステル樹脂を構成する二塩基酸又は多塩基酸等に由来する未反応のカルボキシル基である。得られたポリエステル樹脂をカーボンブラック反応性基にグラフトすることによって、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂でグラフトされたカーボンブラックを得ることが出来る。

【0036】その他にポリエステル樹脂にカルボキシル基を導入する方法としては、水酸基を有する線状又は分岐ポリエステル樹脂に、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の酸無水基含有化合物を付加する方法、水酸基を有するポリエステル樹脂、好ましくは線状ポリエステル樹脂に、例えば無水ピロメリット酸等のテトラカルボン酸二無水物を反応した、カルボキシル基を導入すると同時に鎖伸張する方法等も採用出来る。

【0037】更に、ポリエステル樹脂によってグラフト化されたカーボンブラックに、前述したカルボキシル基を有する重合性モノマーを含む重合性モノマーを更にグラフト重合する方法によってもカルボキシル基を導入出来る。

【0038】カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂によってグラフト化されたカーボンブラックは、カルボキシル基を導入する成分としてのジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基及び水酸基を併有する化合物を含有するポリオール成分と、ポリイソシアネート成分と

を反応させることにより容易に製造出来る。

【0039】以上に記述した、アニオン性基をグラフト重合物中に含有した顔料の場合には、感熱性組成物層中に必ずしも水溶性高分子や樹脂粒子を使用することなく、グラフト重合された顔料を主構成成分として感熱性組成物層を形成することができる。

【0040】本発明に用いる顔料の粒径は、0.01～15マイクロメートルの範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.05～5マイクロメートルである。

【0041】感熱性組成物層中における顔料の使用量は、感熱性組成物の全固形分に対して、10重量%以上である。添加量が10重量%より少ない場合には、光を吸収して熱を発生しても熱によるアルカリの発生量が十分なものとならない。

【0042】次に、本発明の感熱性組成物層に使用されるアルカリ水可溶性または分散性高分子化合物について説明する。

【0043】本発明の感熱性組成物層における高分子化合物の役割としては、まず、感熱性組成物層中に光を吸収し熱を発生する物質を効率良く分散させて担持させる必要がある。このため塗膜とした時に添加物質とともに十分に均一になる化合物である必要があり、このような化合物として水溶性高分子ないしは樹脂粒子を挙げることができる。

【0044】また本発明では、高密度エネルギー光の照射を受けた顔料が光エネルギーを熱エネルギーに変換し、発生した熱により感熱性組成物層においては極く表面に偏在する弗素系界面活性剤の固相配列を乱し、下層のポジ型PS版感光性層に熱が伝わってアルカリ性現像液に可溶性となる熱的変性を起こすものと考えられる。従って、これら一連の作用が効率良く行うことのできる高分子化合物が好ましい。この一連の熱変性を効率良く行わせることは、水溶性高分子の場合は比較的容易であるが、樹脂粒子の場合には平均粒子サイズが0.005～15マイクロメートルであることが好ましい。すなわち、粒子サイズが15マイクロメートルより大きい場合には、発生した熱による一連の反応伝達性が十分ではなく、粒子サイズが0.005マイクロメートルよりも小さい場合には実質的に実用化に当たって経済的ではない。又、本発明の平版印刷版原版は画像処理を行うことを目的として使用されるものであり、あまり粒子サイズの大きい樹脂粒子、すなわち15マイクロメートルより大きい粒子を使用するのは画像処理における解像度が低下してしまうと言う別の問題もある。又、樹脂粒子の粒度分布に関しては、粒度分布が狭い程受熱作用に基づく熱反応分布がシャープであり、それだけ形成される熱画像の解像度が上がり好ましい。

【0045】また、感熱性組成物層は、現像処理時に用いるアルカリ性現像液に溶解ないしは分散除去される必要がある。この現像処理時における感熱性組成物

層の除去に際しては、水溶性高分子の場合には特に問題とはならないが、樹脂粒子を用いる場合には予めアルカリ水溶液に可溶ないしは分散可能なアニオン性基を持つことが必要である。アニオン性基としては、カルボキシル基、燐酸基、スルホン酸基及び硫酸基等があるが、特に好適に用いられるのはカルボキシル基である。樹脂粒子中に必要なカルボキシル基量は、樹脂1gを中和するのに必要なKOHmg数量で表された酸価で表すことができ、本発明に使用される樹脂粒子は酸価が10～300であることが好ましい。酸価が10未満の場合には、現像液による溶解現象が十分ではなく、酸価が300を越える場合には塗工に際して粘度が高くなること、ポジ型平版印刷版原版の保存に際し保存安定性が悪くなること等の不都合が生じる。

【0046】従って、本発明の感熱性組成物層に用いるアルカリ水溶性または分散性高分子としては、水溶性高分子の場合には特に問題ないが、樹脂粒子の場合に求められる特性としては、塗布溶液中に顔料成分とよく均一に分散し、乾燥後は安定な塗膜を形成し、熱変性に当たっては上記の如き作用を発揮し得るものであり、このような特性を持った樹脂粒子として、酸価が10～300でかつ平均粒子径が0.005～15マイクロメートルの樹脂粒子で粒度分布の狭いものが好適に用いられる。

【0047】本発明の感熱性組成物層に用いることのできる水溶性高分子としては、各種の天然物水溶性高分子、半天然物水溶性高分子または合成水溶性高分子を挙げることができる。天然物水溶性高分子の具体例としては、ゼラチン、アラビアガム、トラガカントガム、カラギーナン、キサンタンガム、カゼインナトリウム、グワーガム、タラガム、布海苔、寒天、ファースセララン、タマリンド種子多糖、カラヤガム、トロロアオイ、ペクチン、アルギン酸ナトリウム、ブルラン、ジュランガム、ローカストビーンガム、ホエーなどのアルブミン水溶性ヘミセルロース、各種澱粉などを挙げることができる。また、半天然物水溶性高分子の具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸プロピレングリコールエステル、フタル化ゼラチン、及び可溶性澱粉に代表される加工澱粉等を挙げることができる。又、合成水溶性高分子の具体例としては、ポリエチレングリコール及びその共重合体、ポリビニルアルコール及びその共重合体、ポリビニルピロリドン及びその共重合体、ポリアクリルアミド及びその共重合体、ビニルメチルエーテル-無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸及びその共重合体等が挙げられる。

【0048】これら水溶性高分子化合物材料は、市場で広く市販されているものを選んで本発明の水溶性高分子化合物材料とすることができる。

【0049】次に本発明の感熱性組成物層に用いる樹脂粒子について述べる。微小樹脂粒子を製造する方法としては、従来、粉碎法、懸濁重合法、乳化重合法および転相乳化法が知られているが、粉碎法による方法では微小樹脂粒子を製造するには多大の粉碎エネルギーを要するとか、實際上1マイクロメートル以下の微粒子を精度良く得ることは困難であること、得られる微粒子が不定形であるため混合・分散に当たって不都合が生じる等、本発明の感熱性組成物層に用いる微小樹脂粒子の製造方法としては不適當である。又、懸濁重合法による方法では、やはり實際上1マイクロメートル以下の微小樹脂粒子を得ることが困難である。従って、本発明の感熱性組成物層に用いる樹脂粒子を得るための方法としては、乳化重合法ないしは転相乳化法が適當である。

【0050】本発明の樹脂粒子を作製するために採用される乳化重合法としては、極性の大きく異なるモノマーを共重合することができるとか、反応中の重合熱に伴う温度上昇の制御が容易であるとか、生成ポリマーのサイズの制御や分離が容易であるとか、ガラス転移点の高い重合物を得易いなどの理由によりラジカル重合反応による乳化重合法が推奨される。

【0051】本発明の樹脂粒子を調整するための乳化重合方法は、互いに混じり合わない溶媒（通常は水と非極性有機溶剤を使用）に、重合して必要なポリマーとなるモノマーと界面活性剤とを添加し、激しく攪拌して乳化させたのち、嫌気下開始剤を添加して重合反応を開始させる。必要に応じて加熱または／および冷却、禁止剤や抑制剤の使用なども適宜利用することができる。反応停止後は、得られた粒状樹脂を濾過乾燥して用いたり、あるいは反応後得られた樹脂粒子と溶媒とをそのまま、次工程である感熱性組成物層の組成液用として用いることができる。乳化重合に使用される開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過酸化水素-金属塩、有機過酸化物-金属塩、有機過酸化物-脂肪族又は脂環式ポリアミン化合物、有機過酸化物-ジメチルアニリン、重クロム酸カリ-金属化合物等のレドックス系開始剤、芳香族ジアゾアミノ化合物、芳香族ジアゾチオエーテル化合物、芳香族ジアゾオキシ化合物、脂肪族ジアゾ化合物等のアゾ化合物を挙げることができる。乳化重合に使用される界面活性剤としては、脂肪酸塩（ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、ステアリン酸カリウム等）、スルホン酸塩（セチルスルホン酸ナトリウム等）、アルキル硫酸塩（ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等）、アルキルアリルスルホン酸塩（ドデシルトルエンスルホン酸ナトリウム等）、ジアルキルスルホコハク酸塩（ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等）等のアニオン性界面活性剤、アルコキシポリ（エチレンオキシド）エタノール類化合物、アルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール類化合物、アルコキシ（エチレンオキシ）エタノー

ルエステル類化合物、アルコキシセルロース類化合物等の非イオン性界面活性剤、アルキルアンモニウム塩（ドデシルアンモニウムアセテート等）、第3アミン塩（ヘキサデシルトリメチルアンモニウムアセテート等）、アルキルピリジニウム塩等のカチオン性界面活性剤を挙げることができる。

【0052】本発明の樹脂粒子を乳化重合法にて調整するのに好ましく用いられるモノマーとしては、樹脂粒子に適度な酸価を付与させる必要があるため、各種のビニル型モノマー、ビニリデン型モノマーおよびジエン型モノマーとカルボキシル基、燐酸基、スルホン酸基又は硫酸エステル基を含有する重合性モノマーとを用い、共重合反応させることによって目的とする本発明の樹脂粒子を得ることができる。そのような各種のビニル型モノマー、ビニリデン型モノマー及びジエン型モノマーの具体例として、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、イソブチレン、1-ブテン、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレン、ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン、シクロドデカトリエン等のオレフィン化合物類、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体（N-オクチルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等）、メタアクリル酸エステル類（メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル等）、ヒドロキシエチルメタクリレート類（2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等）、アミノエチルメタクリレート類（ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等）、ケイ皮酸メチル等のアクリル系モノマー、酢酸ビニル、臭化ビニル、ビニルエチルエーテル、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、メチルビニルケトン、N-ビニルカルバゾール、イソブチルビニルエーテル、2-ビニルピリジン、モノクロル酢酸ビニル等のビニルモノマー、アリルアミン、アリルアルコール、アリルクロライド、アリルグリシジルエーテル、メタアリルクロライド、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメチラート、トリアリルアミン等のアリルモノマー類等を挙げることができる。

【0053】また樹脂粒子に酸価を付与させるモノマーの具体例として、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、ソルビン酸、及び、これら酸類の塩類、マレイン酸モノブチル等のマレイン酸モノアルキル類、イタコン酸モノアルキル類、メタアリルスルホン酸等のスルホン酸基含有のモノマー及びその塩類、燐酸基含有モノマー及びその塩類、硫酸エステル基含有のモノマー及びその塩類等を挙げることができる。

【0054】以上のモノマー類は、モノマーを単独で用いてもよいし、いくつかのモノマーを共重合させて用いても良いが、得られる樹脂粒子の酸価が10～300、

且つ平均粒子サイズが0.005～15マイクロメートルのサイズの範囲内になる様に予め設計して用いられる。このようにして得られた樹脂粒子の特に好ましい様態としては、酸価が30～100、平均粒子径が0.01～5マイクロメートル且つガラス転移温度が50℃以上の樹脂粒子である。

【0055】本発明の感熱性組成物層に使用する樹脂粒子としては、実用的には酸価が10以上300以下の平均粒子径が15マイクロメートル以下の建材用、塗料用、インキ用等の用途として開発され市販されている各種エマルジョンやラテックス等で、本発明による感熱性組成物層の樹脂粒子としての諸特性に合致するものを選んで使用することができる。

【0056】本発明の感熱性組成物層に用いる樹脂粒子の作製法としての転相乳化法は、特開平3-221137号や特開平5-66600号に記述されているように、水不溶性の液体及び／又は固体物質から成る樹脂粒子を製造する際に、水媒体の作用下で、平均粒子径が数マイクロメートル以下の水準に自己分散する分散能を有するいわゆるアニオン型自己水分散性樹脂類を用いて樹脂粒子を形成させる方法で、実質的に乳化と転相を同時に行う方法である。この転相乳化法によれば、特別の分散安定剤、特別の機器を必要とせず樹脂粒子が得られ、懸濁重合法や乳化重合法では製造の難しいポリエステル樹脂を主成分とする樹脂粒子を製造できる特徴を有しており、本発明による感熱性組成物層に用いる微小樹脂粒子を製造する方法として優れた方法である。

【0057】本発明の感熱性組成物層に好適に用いられる酸価が10～300、平均粒子径が0.005～15マイクロメートルのアニオン型自己水分散性樹脂粒子の製造方法としては、まずアニオン型自己水分散性樹脂を有機溶媒中に溶解又は分散させる第一工程と、前記溶解又は分散された組成物を転相乳化することにより水媒体中に微小粒子を生成させる第二工程と、必要に応じ有機溶剤及び過剰の水を除去する第三工程を経て製造される。

【0058】本発明のアニオン型自己水分散性樹脂における親水基となる酸基は、化学結合を通して樹脂中に導入されており、この酸基が有機塩基もしくは無機塩基により中和されることで水媒体中でアニオンとなり、親水性を呈する。このような酸基としては具体的には、カルボキシル基、燐酸基、スルホン酸基又は硫酸基等を挙げることができる。このような酸基を有する樹脂を有機溶剤に溶解した有機連続相（O相）に、塩基を加えて中和した後、水媒体（W相）を投入することによって、W/OからO/Wへの、樹脂の相変換（いわゆる転相乳化）が行われて不連続相化し、樹脂が水媒体中に微小の粒子となって分散安定化される。こうした特性を有する樹脂微粒子が、本発明の感熱性組成物層に用いるアニオン型自己水分散性樹脂粒子である。

【0059】本発明のアニオン型自己水分散性樹脂粒子に用いられる当該樹脂としては、酸基を有する重合性単量体類と、この酸基含有重合性単量体類以外の重合性単量体類とを、重合開始剤の存在下に、共重合させて得られるものを挙げることが出来る。こうした酸基含有重合性単量体類の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸または2-スルホエチルメタクリレート等を挙げることが出来る。

【0060】酸基含有重合性単量体類以外の重合性単量体類としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレンもしくはクロロスチレン等のスチレン系モノマー（芳香族ビニルモノマー）類：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸*n*-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸デシル又はアクリル酸ドデシル等の各種アクリル酸エステル類：メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸*n*-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸*n*-アミル、メタアクリル酸イソアミル、メタアクリル酸*n*-ヘキシル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸*n*-オクチル、メタアクリル酸デシル又はメタアクリル酸ドデシル等の各種メタアクリル酸エステル類：アクリル酸ヒドロキシエチル又はメタアクリル酸ヒドロキシプロピル等の各種ヒドロキシル基含有モノマー類：N-メチロール（メタ）アクリルアミド又はN-ブトキシ（メタ）アクリルアミド等の各種N-置換（メタ）アクリル系モノマー類を挙げることが出来る。

【0061】以上のモノマーの組み合わせにより導かれる共重合体は、場合によっては、重合性単量体類と重合性不飽和基含有オリゴマーとの共重合体であってもよい。更に係る重合性不飽和基含有オリゴマー中に酸基を有するものを使用してもよい。このような重合性不飽和基含有オリゴマーとしては、例えば、ビニル変性ポリエステル、ビニル変性ウレタン又はビニル変性エポキシ化合物等を挙げることが出来る。具体例としては、無水マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水マレイン酸、 α -テルピネン無水マレイン酸付加物、トリオールモノアリルエーテル、ペンタエリスリットジアリルエーテルもしくはアリルグリシジルエーテル等の各種化合物の重縮合乃至は付加により重合性不飽和結合（ビニル基）が導入される。

【0062】更に、ポリエステル中に酸基を導入せしめるには、例えば、フタル酸の如き二塩基酸を過剰に用いることが出来、それによって末端にカルボキシル基を有するものが得られる。或いは、無水トリメリット酸の使用によって、主鎖中に酸基を有するものが得られる。

【0063】又、上記したビニル変性ウレタンとしては、例えば、グリセリンモノアリルエーテル又は1, 2-結合を含むブタジエンポリオール如き、各種のポリオールとジイソシアネートとの付加重合等により得られる。或いは、末端にイソシアネート基を有するウレタンと水酸基含有重合性単量体類との付加反応等によってもビニル結合が導入される。又、ジメチロールプロピオン酸等をポリオール成分として加えることによっても、ポリウレタン中に酸成分を導入することが出来る。

【0064】ポリエチレングリコールのモノメタクリレートとしては、例えば、ポリオキシエチレン鎖の平均分子量が1, 000~4, 000の範囲のものを挙げることが出来る。

【0065】又、ビニル変性エポキシ化合物としては、例えば、エポキシ樹脂の末端エポキシ基とアクリル酸又はメタクリル酸のカルボキシル基とを反応させたもの等を挙げることが出来る。

【0066】更に、カルボキシル基含有ビニル共重合体に、グリシジル基含有重合性単量体を付加させた重合性ビニル基を有する重合性単量体類のオリゴマーが得られる。ここで用いられる重合性単量体類は、前掲したものの中から選ばれる。

【0067】その他に、マクロモノマーとして市販されている、例えば、東亜合成化学工業（製）の、末端ビニル変性のオリゴマーも又、使用することが出来る。言うまでもなく、重合性ビニル基を有するオリゴマーであれば、上述した種類や方法に限定されるものではない。

【0068】これら共重合体を得るための重合には、通常嫌気下で重合開始剤を用いて行われる。重合開始剤としては、通常の公知のものが使用できるが、代表的な具体例を挙げれば、例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシド、又は2-エチルヘキサノエート等の各種過酸化化合物；又はアゾビスイソブチロニトリル又はアゾビスイソバレロニトリル等の各種アゾ化合物を挙げることが出来る。

【0069】反応溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素化合物類；メタノール、エタノール、プロパノール又はブタノール等の各種アルコール類；セロソルブ又はカルビトール等の各種エーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン又はメチルイソブチルケトン等の各種ケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の各種エステル類；ブチルセロソルブアセテート等の各種エーテルエステル類等々の有機溶剤を使用することが出来る。好ましくは、後述する第二

工程に於いて相転移が容易に起こり、第三工程において、容易に脱溶剤され得るアセトン、メチルエチルケトン又は酢酸エチル等の、いわゆる低沸点有機溶剤の使用が適切である。

【0070】重合条件は、通常、50～150℃の温度範囲内で、窒素雰囲気下で行われるが、勿論、これのみに限られたものではない。得られる共重合体の酸基の量としては、酸価として10～300、好ましくは15～200、更に好ましくは20～150が適切である。

【0071】又、酸基を含む共重合体は、微小樹脂粒子として十分な堅さを保持する必要から、ある程度以上の分子量を有するものが好ましく、通常、3,000～100,000の範囲の数平均分子量、好ましくは5,000～50,000の範囲の数平均分子量である。分子量が3,000より小さいものは、粒子強度が弱くて感熱性組成物層の物理的強度が充分とならず、一方分子量が100,000よりも大きい場合には、転相乳化時に於ける増粘の度合いが大きくなり、その結果、粒径のコントロールが難しくなること、粒径の分布が広くなること等の影響があり、何れの場合も好ましくない。

【0072】又、乾燥時の融着、あるいは、高温環境下でのブロッキングなどを防止するため、本発明によるアニオン型自己水分散性樹脂のガラス転移温度としては50℃以上が適切である。

【0073】以上の樹脂の他にも、本発明で用いられる当該アニオン型自己水分散性樹脂としては、ウレタン樹脂、例えば、特公平1-287183号公報に示されたウレタン樹脂ディスパージョン、エポキシ樹脂、例えば、特開昭53-1228号、同55-3481号又は同55-9433号に記述されるような各種のエポキシ化合物を挙げることが出来る。

【0074】本発明のアニオン型自己水分散性樹脂粒子の調整方法としては、まず、第一工程として、上述のアニオン型自己水分散性樹脂を有機溶剤に溶解又は分散させることである。この方法としては、通常の攪拌機器を使用することが出来る。必要に応じ加熱、加温して溶解ないし分散を加速させることも可能である。

【0075】第二工程は、有機溶剤に溶解または分散させたアニオン型自己水分散性樹脂を塩基で中和した後に、水媒体中への転相乳化を行う段階である。有機溶剤に溶解又は分散されたアニオン型自己水分散性樹脂は、塩基で中和された後に、水媒体を加えていくことによって、W/OからO/Wへの樹脂相の変換が瞬時に行われ、水媒体中に樹脂粒子が生成する。従来の重合法では、まず粗微粒子単位粒子の形成化、すなわち未だ樹脂とはなっていないが、重合反応により樹脂微粒子となり得るような単位の粒子（多くは液状）と、引き続いて樹脂微粒子の形成化（重合反応）との二つの工程から成るものであり、それぞれが独立した形の別々の工程として実行されていた。これに対し、上記工程が区別されるこ

ともなく、自己水分散性樹脂の転相乳化を利用することで、全く同時に、かつ全く瞬時に進行すると言う点に特徴がある。

【0076】第二工程で使用する塩基としては、無機の塩基性化合物として、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属塩類、及びそれらの炭酸塩、それらの酢酸塩等、及びアンモニア等が挙げられる。有機の塩基性化合物としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン類、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を使用することが出来る。塩基性化合物はそのまま用いてもよいが、通常は水溶液の形態として用いる。

【0077】次いで、本発明における第二工程には、微小樹脂粒子の形成に加え、もう一つの重要な因子となる粒径のコントロールが含まれる。基本的にはアニオン型自己水分散性樹脂中に含まれる酸基を中和する塩基の量でコントロールされる。本発明の方法においては、適宜、塩基による中和量（中和に要する塩基の量）を酸基の10～100モル%の範囲内で変化させることによって、サブミクロン（1マイクロメートル未満）から30マイクロメートルまでの粒径のものを、任意に得ることが出来る。この粒径のコントロールの容易さもまた、本発明の一つの特徴となるものである。しかも、実質的に水媒体中の粒子化は転相乳化と言う樹脂の自己水分散能を利用しているために、各種の溶剤と溶質とが均一に混合される程度のシェアをかけていれば、何ら特別の手段を講じることなく、正規分布を為す樹脂粒子が得られる。

【0078】第二工程における転相乳化に用いることのできる機器としては、公知慣用の攪拌機が使用できる。特に、粒子径をサブミクロン以下に制御する場合は、乳化分散機等の使用がより好ましい。例えば、一般的に高速剪断タービン型分散機といわれるもので、ホモミキサー（特殊機化工業社製）、ディスパー（特殊機化工業社製）、ウルトラ・タラックス（ドイツ）、ケディミル（アメリカ）、シャーフロー（アメリカ）、シルバートンミキサー（イギリス）、ハレルホモジナイザー（ドイツ）等が挙げられる。また、スラッシャー（三井鉱山株式会社製）やキャビトロン（株式会社ユーロテック製）のような高速回転するローターとそれに噛み合うステータによる連続乳化分散機、マイクロフルイダイザー（みづほ工業株式会社製）、マイクロホモジナイザー（みづほ工業株式会社製）、マントン・ゴーリンホモジナイザー（ゴーリン社製）やナノマイザー（ナノマイザー株式会社製）のような特殊形状のチャンパーとポンプの供給エネルギーとの相互作用による乳化分散機、スタティックミキサー（ノリタケカンパニー製）のような駆動部のない静止型管内連続混合器が挙げられる。

【0079】ここで、転相までのシェアが弱すぎると、粒度分布が広がる傾向が見られる。又、シェアが過度に強すぎると、生成した粒子が破壊され、凝集物や極めて微細なる粒子が生じ、ひいては分布が広がる。しかしこのような場合でも、微粒子は正規分布を為して得られるものである処から、粒度分布をさらに揃えるためには、分級するとしても一部に限って分級すればよい。かくて分級された微小樹脂粒子は、第一工程に戻し、有機溶剤に再溶解または再分散することで再利用することが可能である。

【0080】本発明に用いるアニオン型自己水分散性樹脂粒子は、通常は水分散体としてそのまま用いるが、以下の第三工程に従って水媒体を除き、粉末状のドライ樹脂粒子とするのも勿論可能である。

【0081】第三工程は、有機溶剤や水媒体を除き、粉末状のドライ樹脂粒子を得るものである。第二工程で得られた樹脂粒子は、水媒体中に分散しているために、まず、吸引濾過により、樹脂粒子のウェットケーキを得た後、ジェットミル等で乾燥を行うか、あるいはスプレードライヤー等の公知慣用の方法により、粉末状の樹脂粒子を得ることが出来る。

【0082】本発明による粉末状の樹脂粒子を得る場合、酸基（特に塩基で中和された酸基）が表面を覆っているため、場合によっては粒子間の相互作用によって、乾燥工程で凝集し融着する傾向が見られる。このような問題は、第二工程で樹脂粒子化を終了した後、無機酸乃至は有機酸によって逆中和させ、酸に戻すことによって解決される。すなわち、こうした逆中和による酸へのバック化で、水媒体中での安定性を失わせ、それによって水媒体との分離を容易にし、しかも粒子間の相互作用を失わせ、それによって、乾燥中での融着を防ぐ。この場合、濾過法又はスプレードライ法等の、公知慣用の技術によって乾燥された樹脂粒子は凝集も融着も全く認められない。

【0083】本発明の感熱性組成物層中におけるこれら水溶性高分子化合物、乳化重合法による樹脂粒子または転相乳化法による樹脂粒子の使用量としては、感熱性組成物層における組成比として、20～90重量%で用いられ、好ましくは30～70重量%が用いられる。これら高分子材料の組成比が20重量%より少ない場合には、熱変性による変化が過剰となり画像部の品質に問題が生じることになり、組成比が90重量%を越える場合には熱変性が十分ではなく現像処理時における現像特性等に問題が生じる。

【0084】本発明に用いられる顔料を樹脂粒子中に含有したアニオン型自己水分散性樹脂粒子は、前述のアニオン型自己水分散性樹脂粒子の製造方法と顔料を用いる以外は全く同様の方法で製造することができる。すなわち、アニオン型自己水分散性樹脂粒子の製造第一工程において作製された樹脂溶液中に、使用される顔料を添加

し、顔料を粉碎混合させて均一に分散させた後、引き続き第二工程および第三工程を全く同様の操作手順で実施することにより顔料を樹脂粒子中に含有したアニオン型自己水分散性樹脂粒子を得ることができる。尚、第一工程において、樹脂溶液中に顔料を均一に分散させる機器としては、ペイントコンディショナー、サンドミル、ボールミル、三本ロールミル等の公知慣用の分散機が利用でき、これらの機器を使用することにより顔料が均一に分散された樹脂溶液が得られる。さらに第2工程を実施することにより、目的とする顔料を樹脂粒子中に含有したアニオン型自己水分散性樹脂粒子が水性溶液中に分散安定化された溶液を得ることができる。さらにまた、前述の第三工程と同様に乾燥することにより、顔料を樹脂粒子中に含有したドライのアニオン型自己水分散性樹脂粒子を得ることもできる。

【0085】上記の顔料を樹脂粒子中に含有したアニオン型自己水分散性樹脂粒子を本発明の感熱性組成物として用いる場合には、単独でも感熱性組成物層としての目的を達成することができる。

【0086】本発明によるポジ型平版印刷版原版の感熱性組成物層には、弗素系界面活性剤が好ましく添加される。ポジ型PS版感光性層中に含有されたオーキノンジアジド化合物の高密度エネルギー光による熱変性は、弗素系界面活性剤の有無に拘らず発現し、ポジ型PS版感光性層を可溶化するが、感熱性組成物層に弗素系界面活性剤を添加することにより、現像処理時において画像部と非画像物の現像処理効率に大きな差異を与えることができ、より良好な印刷版を得るためには好ましい。

【0087】弗素系界面活性剤の作用としては、感熱性組成物層塗布液をポジ型PS版表面の感光性層上に塗布するに際して、塗布品質を向上させるレベリング剤としての作用が第一に挙げられる。弗素系界面活性剤を添加する第二の効果は、感熱性組成物層の塗布液において、含有される樹脂粒子やカーボンブラック等の粒子相互間の作用に基づく凝集力を中和し、分散性を高める作用が考えられる。さらに明らかとなったのは、感熱性組成物層の塗布・乾燥後において、弗素系界面活性剤が感熱性組成物層の表面に偏在し、現像処理時においてアルカリ性現像液の感熱性組成物層およびポジ型感光性層への浸透を阻害していると言うことである。しかも高密度エネルギー光により画像を書き込まれた部分は固体相の配列が乱れ、アルカリ性現像液が浸透し易くなっていた。これらの事実は、例えば、X線励起による光電子分光法（ESCAやXPS）などの分析機器を用い、感熱性組成物層に於ける弗素原子の垂直方向の分布を調べることにより明きらかとなった。これらのことから、感熱性組成物層における弗素系界面活性剤の作用として、画像部と非画像部間におけるアルカリ性現像液の浸透性を制御し、現像処理効率のコントラストを高めていると言う重要な新しい作用が明らかとなった。

【0088】このような作用を示す本発明に用いられる弗素系界面活性剤の具体例としては、パーフルオロアルキル基含有カルボン酸塩、パーフルオロアルキル基含有スルホン酸塩、パーフルオロアルキル基含有硫酸エステル塩、パーフルオロアルキル基含有磷酸塩等のアニオン性弗素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有アミン塩、パーフルオロアルキル基含有4級アンモニウム塩等のカチオン性弗素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有カルボキシベタイン、パーフルオロアルキル基含有アミノカルボン酸塩等の両性弗素系界面活性剤等を挙げることが出来るが、特に好ましく用いられるのは、分子量が1000～50000のパーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基含有ポリマーあるいはパーフルオロアルキル基含有スルホンアミドポリエチレングリコール付加物等のノニオン性弗素系界面活性剤等を挙げることが出来る。これらノニオン性弗素系界面活性剤のオリゴマーないしはポリマーの具体例として、炭素数3～20の直鎖状または分岐状の脂肪族基でかつ40重量%以上の弗素を含有するパーフルオロ脂肪族基を基本分子構成とし、フルオロ脂肪族基を有するアクリレート又はフルオロ脂肪族基を有するメタアクリレートとポリ(オキシアルキレン)アクリレート又はポリ(オキシアルキレン)メタアクリレートとの共重合体から導かれたオリゴマー又はポリマーを挙げることができる。上記フルオロ脂肪族基を有するアクリレート又はメタアクリレートの具体例として、N-ブチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチルアクリレート、N-プロピルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチルアクリレート、N-メチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチルアクリレート等がある。ポリ(オキシアルキレン)アクリレート又はメタアクリレートに於ける該ポリオキシアルキレン基の分子量は200～3000であることが好ましい。オキシアルキレン基としては、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン基が用いられる。又、必要に応じて、ポリオキシアルキレン基の末端にジメチルシロキサン基等を付加することにより発泡性を抑制することができる。上述のような共重合体である弗素系界面活性剤は、一般に市場で入手することができ、本発明にはその様な市販品を利用することが簡便である。

【0089】これら弗素系界面活性剤の使用は単独で用いても、2種以上を併用しても良い。又、本発明の感熱性組成物層中への弗素系界面活性剤の添加量は、感熱性組成物層固形分に対して0.001～20重量%であり、好ましくは0.01～10重量%である。

【0090】本発明の感熱性組成物層中には、前述した光を吸収し熱を発生する物質、アルカリ水可溶性または分散性高分子化合物および弗素系界面活性剤のほかに、塗布性向上のための塗布助剤、例えば、粘度調整のための各種天然物水溶性高分子や合成水溶性高分子、水溶性

の有機溶剤、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレントリオール、メチルセルソルブ、酢酸、プロピオン酸等を挙げることができる。

【0091】又別の安定化用添加剤としては、各種界面活性剤を挙げることが出来る。界面活性剤としては、後述のポジ型PS版上への塗布時においてポジ型PS版の感光性層を侵さず、ハジキ等が生じない界面活性剤が選んで使用され、具体的には、各種カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、磷酸塩等のアニオン性界面活性剤、脂肪族アミン塩及びその4級アンモニウム塩、芳香族4級アンモニウム塩、複素環4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤等が挙げられるが、好適には弗素系界面活性剤が使用される。

【0092】本発明の感熱性組成物層をポジ型PS版の感光性層上に設けるには、ポジ型PS版の感光性層上に感熱性組成物層塗布液を塗布し乾燥することにより作製することが出来る。感熱性組成物層塗布液の作製には、一例を示せば、まず、顔料を水および/又は水に可溶な有機溶剤の混合溶媒に分散させることである。分散機としては、超音波分散機、サンドミル、アトライター、ボールミル、スーパーミル、ポールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等がある。又この時使用される有機溶剤は、水と均一に溶解し得る低沸点の有機溶剤であって、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレントリオール、酢酸、プロピオン酸等である。

【0093】又、アニオン性基含有のグラフト重合された顔料の場合には、分散と同時に分散溶媒中での安定化を図るための添加剤を用いることが好ましい。添加剤としては、アニオン性基のカウンターカチオンを構成し得る化合物として、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸カリウム等の無機アルカリ剤類、アンモニア、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム、磷酸アンモニウム等の銨酸類のアンモニウム塩類、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等の有機第一級アミン類およびそれらの塩類、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、N、N'-ジメチルエチルジアミンなどの有機第二級アミン類およびそれらの塩類、トリメチルアミン、トリエチルアミ

ン等の有機第三級アミン類およびそれらの塩類、アンモニウムハイドロオキシド、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド等の有機第4級アミン類およびそれらの塩類、アルカリ金属類、アルカリ土類金属等の無機イオン等、又アニオンとしては各種有機カルボン酸類、有機スルホン酸類、有機磷酸類、アミノカルボン酸類等を挙げることが出来る。

【0094】又、本発明のアニオン型自己水分散性樹脂または顔料含有アニオン型自己水分散性樹脂の微小樹脂粒子が、水不溶性溶剤と共に水媒体中に分散した状態で、しかも必要樹脂量を含有している場合には、前述のアニオン型自己水分散性樹脂の微小樹脂粒子製造第二工程終了後、樹脂粒子を含有した水媒体をそのまま先に調整した顔料の調整液に添加して用いることが出来る。

【0095】一方、樹脂粒子が粉末状の微粒子として得た場合には、水及び／又は水に可溶な有機溶剤中に強制分散させて均一な溶液とした後、先に調整した顔料の調整液に添加して用いる。この時強制分散させるために、塩基が十分に中和されていない場合には、粒子相互間の凝集等の不都合が生じることが多い。このとき用いることのできる塩基としては、先のアニオン性基含有のグラフト重合された顔料の安定化剤と同様の化合物を用いることができ、具体的には、例えば、各種無機アルカリ剤、アンモニウム塩類、各種低級の有機第一級アミン類およびその塩類、有機第二級アミン類およびその塩類、有機第三級アミン類およびその塩類、有機第4級アミン類およびその塩類、アルカリ金属類アルカリ土類金属等の無機イオン類等が好ましく用いられる。

【0096】このようにして調整された顔料の分散調整液と樹脂粒子の分散調整液の混合液には、好ましくは弗素系界面活性剤が添加される。弗素系界面活性剤の添加方法としては、所定量の弗素系界面活性剤をそのまま直接、あるいは水および／または水に可溶な有機溶剤に溶解して添加すれば良い。

【0097】以上のようにして調整された感熱性組成物層塗布液には、更に塗布性向上のための塗布助剤、例えば、粘度調整のため各種天然水溶性高分子や合成水溶性高分子、水溶性の有機溶剤（メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、ブタノール、*s*-*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレントリオール、酢酸、プロピオン酸等）、消泡剤（シリコーン系及び弗素系等）、各種界面活性剤（脂肪族アミン塩及びその4級アンモニウム塩、芳香族4級アンモニウム塩、複素環4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等）等を添加することが出来る。

【0098】これら、顔料の分散調整液、樹脂粒子分散調整液、弗素系界面活性剤およびその他添加物質の混合

添加順序については各種方式が考えられ、必ずしもここに記述した方法のみによる必要はなく、いずれの混合方法でも良い。

【0099】以上のようにして作製された感熱性組成物層塗布液は、好ましくは塗布溶液中の固形成分が1～50重量%に調整された後、予め表面マット剤を取り除いたポジ型PS版の感光性層上に塗布される。塗布方法としては、回転塗布法、ワイヤーバー塗布法、ディップ塗布法、エアナイフ塗布法、ロール塗布法、ブレード塗布法、カーテン塗布法及びスプレー塗布法等を挙げることが出来る。

【0100】上記のようにして、ポジ型PS版の感光性層上に塗布された感熱性組成物層塗布液は、30～150℃で10秒～10分間、熱風乾燥機、赤外線乾燥機等を使用して乾燥される。乾燥後の感熱性組成物層の塗布量は、0.5～5.0g/m²である。

【0101】以上のようにして作製される本発明のポジ型平版印刷版原版は、当印刷業界では公知のポジ型PS版上に、感熱性組成物層をポジ型PS版のマスク層として塗設した構造をしている。

【0102】本発明のポジ型平版印刷版原版の基版として使用できるポジ型PS版について説明する。本発明のポジ型平版印刷版の基版として使用できるポジ型PS版には特別の制限はなく、現在広く市場で市販されている、親水性表面を持つ支持体（現時点では表面が親水化処理を施されたアルミニウム基板が最も一般的）上にポジ型の感光性層（画像非露光部がインキ受容部）を塗設して成るポジ型PS版を使用することができる。

【0103】本発明のポジ型平版印刷版原版に使用するポジ型PS版の感光性層に含有される感光性組成物として次のものがあげられる。

【0104】本発明のポジ型平版印刷版原版に使用するポジ型PS版の感光性層組成物の主感光性材料として α -キノンジアジド化合物が挙げられる。 α -キノンジアジド化合物の具体例としては、特開昭47-5303号、同48-63802号、同48-63803号、同49-38701号、同56-1044号、同56-1045号、特公昭41-11222号、同43-28403号、同45-9610号、同49-17481号、米国特許2,797,213号、同3,046,120号、同3,188,210号、同3,454,400号、同3,544,323号、同3,573,917号、同3,674,495号、同3,785,825号、英国特許1,227,602号、同1,251,345号、同1,267,005号、同1,329,888号、同1,330,932号、独国特許854,890号等を挙げることが出来る。これらの化合物を単独あるいは組合わせて感光成分とした感光材料に対して、少なくとも本発明を好ましく適用することができる。これらの感光成分には芳香族ヒドロキシ化合物の α -キノン

ジアジドカルボン酸エステル及び芳香族アミノ化合物の
o-キノンジアジドスルホン酸又はo-キノンジアジド
カルボン酸アミドが包含され、又、これらo-キノンジ
アジド化合物を単独で使用了もの、及びアルカリ可溶
性樹脂と混合しこの混合物を感光性層として設けたもの
が包含される。

【0105】また、本発明のポジ型平版印刷版原版に使用
するポジ型PS版の感光性層の別の材料として、アル
カリ可溶性樹脂が必要である。アルカリ可溶性樹脂に
は、ノボラック型フェノール樹脂が含まれ、具体的には
フェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールホルムア
ルデヒド樹脂、フェノールクレゾール混合ホルムアルデ
ヒド樹脂、クレゾールキシレノール混合ホルムアルデヒ
ド樹脂等が含まれる。更に特開昭50-125806号
に記載されているように、上記のようなフェノール樹脂
と共に、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂の
ような炭素数3~8のアルキル基で置換されたフェノ
ール又はクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物とを併
用したものも適用できる。またさらには、他のアルカリ
可溶性樹脂としてp-ヒドロキシステレンの共重合体を
挙げることができ、共重合体の共重合モノマーとしては
重合性二重結合をもった各種の有機酸化合物、各種のア
クリル酸またはメタアクリル酸のエステル化合物等を挙
げることができる。

【0106】o-キノンジアジド化合物を感光成分とする
感光性層には、必要に応じてさらにその他アルカリ可
溶性または膨潤性のバインダー樹脂や、染料、可塑剤、
プリントアウト性能を与える成分、界面活性剤、現像促
進剤等の添加剤を加えることが出来る。o-キノンジア
ジド化合物を感光成分とする感光性層の単位面積当りの
量は0.5~7g/m²の範囲について本発明を適用で
きる。

【0107】上記のポジ型感光性層の支持体としては、
好ましくはアルミニウム及びアルミニウム被覆された複
合支持体表面に、保水性を高め、感光層との密着性を向
上させる目的で表面処理を行った基板を使用する。粗面
化方法としてブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッチ
ング、化学的エッチング、液体ホーニング、サンドブラ
スト等の方法及びこれらの組み合わせが挙げられ、特に
電解エッチングの使用を含む粗面化方法が好ましい。更
に、粗面化処理の施されたアルミニウム板は、必要に応
じて酸又はアルカリの水溶液にてデスマット処理され、
陽極酸化処理されることが望ましく、特に硫酸又は磷酸
を含む浴で処理する方法が望ましい。又更に、必要に応
じて、前記のネガPS版の基板処理で記述した珪酸塩処
理、弗化ジルコニウム酸カリウム処理、ホスホモリブデ
ート処理、アルキルチタネート処理、ポリアクリル酸処
理、ポリビニルホスホン酸処理、ホスホン酸処理、フィ
チン酸処理、親水性有機高分子化合物と2価の金属との
塩による処理、スルホン酸基を有する水溶性重合体の下

塗りによって親水化処理を行ったもの、酸性染料による
着色を行ったもの、シリケート電着等の後処理を施すこ
とも好ましい。又、砂目立て処理及び陽極酸化後、封孔
処理を施したものも同様に好ましい。かかる封孔処理は
熱水及び無機塩又は有機塩を含む熱水溶液への浸漬なら
びに水蒸気浴等によって行われる。

【0108】本発明に使用するポジ型PS版は、公知の
技術により上記の表面を親水化処理されたアルミニウム
基板上に、ポジ型感光性組成物を適当な有機溶剤に溶解
して作製した感光液を塗布し、乾燥することにより製造
される。塗布方法としては、回転塗布法、ワイヤーバー
塗布法、ディップ塗布法、エアナイフ塗布法、ロール
塗布法、ブレード塗布法、カーテン塗布法、及びスプレ
ー塗布法等を挙げることができる。このようにして塗布
されたポジ型感光性層は、40~150℃で30秒~1
0分間、熱風乾燥機、赤外線乾燥機等を用いて乾燥され
る。

【0109】

【実施例】次ぎに本発明を実施例によりさらに詳しく具
体的に説明するが、もとより本発明はこれら実施例に限
定されるものではない。

【0110】〔参考実施例1：アニオン型自己水分散性
アクリルポリマー樹脂粒子の合成例〕攪拌装置、還流装
置、温度計付き乾燥窒素導入管、滴下装置を備えた1L
の四つ口フラスコにメチルエチルケトンの400部を仕
込み、80℃に昇温した。スチレンの80部、メタクリ
ル酸メチルの238.9部、メタクリル酸の24.5
部、アクリル酸ブチルの56.6部、パーブチルO「日
本油脂（株）製の重合開始剤の商品名」の8部をよく混
合した溶液を2時間かけて滴下した。8時間攪拌後、パ
ーブチルOの0.5部を加え、更に、8時間攪拌するこ
とにより、乾燥固形分比49.5%、酸価39.1、数
平均分子量20000なるアクリルポリマーを得た。乾
燥固形分比は、試料溶液約1部を秤量するとともに、1
20℃で1時間乾燥後の試料を秤量し、その質量比によ
り求めた。数平均分子量はGPCにより測定し、ポリス
チレン換算の分子量で記した。酸価は、所定量の試料溶
液を秤量し、濃度既知の水酸化カリウムのメタノール溶
液で滴定して求めた。

【0111】上記のアクリルポリマーの溶液100部を
トリエチルアミンの2.71部で中和し、攪拌しながら
水を滴下した。ブレポリマー溶液は徐々に増粘し、約1
50部の水を滴下した辺りから著しく粘度が低下して転
相が完了した。さらに150部の水を加えた後、得られ
た分散液を30℃に加熱して、有機溶剤ならびに余剰の
水を減圧除去することによって、乾燥固形分比33.7
%、平均粒径120nmのアクリルポリマー微粒子の水
分散体が得られた。粒径は、レーザードップラー式粒度
分布計マイクロトラックUPA-150で測定した。

【0112】〔参考実施例2：アニオン型自己水分散性

ポリエステル樹脂粒子の合成例] 攪拌装置、精溜管、乾燥室素導入管、温度計を備えた2 Lの四つ口フラスコに、テレフタル酸の397.6部、イソフタル酸の397.6部、エチレングリコールの144.9部、ネオペンチルグリコールの243.6部を仕込み、160℃まで昇温した。ジブチル錫オキサライドの0.5部を加えて260℃まで6時間かけて昇温しながら脱水反応を行った後、精溜管をデカンターに代えたとともにキシレンの30部を加えて、260℃で水を共沸除去しながら更に4時間攪拌した。最後に、降温してメチルエチルケトンの500部で希釈して、酸価19.3、乾燥固形分比65.5%の両末端にカルボキシル基を有するポリエステルが得られた。酸価は、所定量の試料溶液を秤量し、濃度既知の水酸化カリウムのメタノール溶液で滴定して求めた。乾燥固形分比は、試料溶液約1部を秤量するとともに、120℃で、1時間乾燥後の試料を秤量し、その質量比により求めた。

【0113】上記ポリエステルの溶液100部にメチルエチルケトン30部を加え、トリエチルアミン2.36部で中和し、攪拌しながら水を滴下した。プレポリマー溶液は徐々に増粘し、約150部の水を滴下した辺りから著しく粘度が低下して転相が完了した。更に150部の水を加えた後、得られた分散液を30℃に加熱して、有機溶剤ならびに余剰の水を減圧除去することにより、乾燥固形分比30.0%、平均粒径300nmのポリエステル微粒子の水分散体を得た。粒径は、レーザードップラー式粒度分布計マイクロトラックUPA-150で測定した。

【0114】【参考実施例3：アニオン型自己水分散性ポリウレタン樹脂粒子の合成例] 攪拌装置、還流装置、乾燥室素導入管、温度計を備えた1 Lの四つ口フラスコに「バーノックDN-980」【大日本インキ化学工業(株)製のポリイソシアネートの商品名】の533部、2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸の33.5部、ジブチル錫ジラウレートの0.05部及び酢酸エチルの300部を加え、80℃で3時間攪拌することによって乾燥固形分比が50.0%、NCO含有率6.80%なるポリウレタンプレポリマーの溶液が得られた。NCO(イソシアネート基)含有率は、所定量の試料溶液を秤量し、測定するイソシアネート基より過剰の濃度既知のジ-n-ブチルアミンの酢酸エチル溶液を一定量加えて反応せしめ、過剰のジ-n-ブチルアミンを濃度既知の塩酸水溶液で逆滴定することによって求めた。

【0115】上記ポリウレタンプレポリマーの溶液100部にメチルエチルケトンの30部を加え、トリエチルアミンの3.50部で中和し、攪拌しながら水を滴下した。プレポリマー溶液は徐々に増粘し、約150部の水を滴下した辺りから著しく粘度が低下して転相が完了した。さらに150部の水を加えた後、ジエチレントリアミンの2.51部を50部の水に溶解した水溶液を攪拌

しながらゆっくりと加えた。次いで、得られた分散液を30℃に加熱して、有機溶剤ならびに余剰の水を減圧除去することによって、乾燥固形分比33.5%、平均粒径78nmのウレタン微粒子の水分散体を得られた。粒径は、レーザードップラー式粒度分布計マイクロトラックUPA-150で測定した。所定量の試料溶液を秤量し、濃度既知の水酸化カリウムのメタノール溶液で滴定して求めたウレタン微粒子の酸価は、31.2であった。

【0116】【参考実施例4：顔料含有アニオン型自己水分散性樹脂粒子の合成例] 攪拌装置、還流装置、乾燥室素導入管、温度計を備えた2 Lの四つ口フラスコにブラックセル212(ダイセル化学工業製)625.0gおよびイソホロンジイソシアネート333.0gを仕込み、80℃で1時間攪拌した。次いで、ジメチロールプロピオン酸67.0gを加え、30分攪拌後、ジブチルスズジラウレート0.05g、および酢酸エチル500.0gを加え、80℃でさらに6時間攪拌し、ウレタンプレポリマーを不揮発分67.7%で得た。

【0117】次ぎに、天然樹脂変性マレイン酸樹脂ベッカサイトP-720(大日本インキ化学工業製)66.0gをMEK100.0gに溶解した溶液、カーボンブラック、エルフテックス8(米国キャボット社製)34.0g、および、1mmガラスビーズ200gを500ml容器に仕込み、ペイントコンディショナーで1時間振蕩して顔料分散をおこなった。その後、100メッシュの濾布でガラスビーズを除去してP-720の顔料分散体を得た。次ぎに、P-720の顔料分散体14.4g、上述のウレタンプレポリマー4.14g、トリエチルアミン1.11gの混合液に、攪拌しながら水100gをゆっくりと加えた後、ジエチレントリアミン0.14gを水50gで希釈した水溶液を加え、目的とする顔料含有アニオン型自己水分散性樹脂粒子を不揮発分6.8%で得た。

【0118】【実施例1] 写真用ゼラチンP4279(新田ゼラチン社製)15.0gを蒸留水350.0gに溶解した水溶液に攪拌しながらブラックカラー用カーボンブラックVXC-72(バルカン社製)を10.0gおよびメタノール90.0gを加え、その後カットC20装着のホモジナイザーHG30(日立製作所社製)にて10分間攪拌粉碎したのち超音波ホモジナイザーで10分間分散させた。さらに弗素系界面活性剤としてメガファックF-470(大日本インキ化学工業社製)の2.5%メタノール溶液40.0gを加えた後、15マイクロメートルのフィルターを通して濾過して、カーボンブラックが分散された水溶性高分子の塗布水溶液を得た。

【0119】予めマット剤を除去したポジ型PS版HP(ポリクロームジャパン社製)の上に、先の塗布液をロッド番号#20のワイヤーバーを用いて塗布し、80℃

3分間乾燥し、本発明の平版印刷版原版1を得た。塗布量は 1.4 g/m^2 であった。

【0120】平版印刷版原版1を用い、1W赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機（波長：808nm、露光エネルギー量 300 mJ/cm^2 ；ライン電子社製）にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1（ポリクロームジャパン社製）1：5希釈溶液を用い手現像にて30℃、60秒間の条件で現像を行い、水洗後、ガム液UG1（ポリクロームジャパン社製）処理を施して乾燥し、印刷版1を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【0121】【実施例2】ブラックカラー用カーボンブラックVXC-72（パルカン社製）30.0g、蒸留水45.0g、イソプロピルアルコール60.0g及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシド10%水溶液45.0gを、カッタC20装着のホモジナイザーHG30（日立製作所社製）にて10分間攪拌粉碎した後、15マイクロメートルのフィルターを通して濾過してカーボンブラックの分散液を得た。この分散液は固形分を22.0重量%含有していた。

【0122】スチレン-アクリル酸共重合エマルジョン（ジョンクリル7610；ジョンソンポリマー社製）25.0gに攪拌しながらカーボンブラック分散液35.0g、蒸留水240.0g、及び弗素系界面活性剤としてメガファックF-470（大日本インキ化学工業社製）を0.8重量%含有したメタノール溶液100.0gをこの順番で加え、更に室温にて10分間攪拌して塗布液とした。

【0123】予めマット剤を除去したポジ型PS版HP（ポリクロームジャパン社製）の上に、塗布液をロッド番号#9のワイヤーバーを用いて塗布し、80℃、2分間乾燥し、本発明の平版印刷版原版2を得た。塗布量は 1.4 g/m^2 であった。

【0124】平版印刷版原版2を用い、1W赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機（波長：808nm、露光エネルギー量 300 mJ/cm^2 ；ライン電子社製）にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1（ポリクロームジャパン社製）1：5希釈溶液を用い手現像にて30℃、60秒間の条件で現像を行い、水洗後、ガム液UG1（ポリクロームジャパン社製）処理を施して乾燥し、印刷版2を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【実施例3】カーボンブラックCWA（アクリル酸樹脂でグラフト化されたカーボンブラック；カーボンブラック含有量55重量%；チバガイギー社製）30.0g、蒸留水55.0g、イソプロピルアルコール60.0g及び安定剤として重炭酸アンモニウム5.5gを、カッタC20装着のホモジナイザーHG30（日立製作所社製）にて10分間攪拌粉碎した後、15マイクロメートルのフィルターを通して濾過してカーボンブラックCW

Aの分散液を得た。この分散液は固形分を21.0重量%含有していた。

【0125】参考実施例1で得たアクリル樹脂粒子の水分散体36.0gに攪拌しながらカーボンブラックCWA分散液30.0g、蒸留水75.0g、メタノール30.0g及び弗素系界面活性剤としてメガファックF-470（大日本インキ化学工業社製）0.02gをこの順番で加え、更に室温にて10分間攪拌して塗布液とした。

【0126】予めマット剤を除去したポジ型PS版HP（ポリクロームジャパン社製）の上に、先の塗布液をロッド番号#9のワイヤーバーを用いて塗布し、50℃3分間乾燥し、本発明の平版印刷版原版3を得た。塗布量は 1.4 g/m^2 であった。

【0127】平版印刷版原版3を用い、1W赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機（波長：808nm、露光エネルギー量 300 mJ/cm^2 ；ライン電子社製）にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1（ポリクロームジャパン社製）1：5希釈溶液を用い手現像にて30℃、60秒間の条件で現像を行い、水洗後、ガム液UG1（ポリクロームジャパン社製）処理を施して乾燥し、印刷版3を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【0128】【実施例4】ブラックカラー用カーボンブラックHCF30.0g、蒸留水45.0g、イソプロピルアルコール60.0g及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシド10%水溶液45.0gを、カッタC20装着のホモジナイザーHG30（日立製作所社製）にて10分間攪拌粉碎した後、15マイクロメートルのフィルターにて濾過し、カーボンブラックの分散液を得た。この分散液は固形分を22.2重量%含有していた。

【0129】参考実施例2のポリエステル樹脂粒子の水分散体40.0gに攪拌しながらカーボンブラック分散液35.0g、蒸留水240.0g及び弗素系界面活性剤としてメガファックF-470（大日本インキ化学工業社製）を0.8重量%含有したメタノール溶液100.0gをこの順番で加え、さらに室温にて10分間攪拌して塗布液とした。

【0130】予めマット剤を除去したポジ型PS版HP（ポリクロームジャパン社製）の上に、塗布液をロッド番号#16のワイヤーバーを用いて塗布し、50℃3分間乾燥し、本発明の平版印刷版原版4を得た。塗布量は 1.3 g/m^2 であった。

【0131】平版印刷版原版4を用い、1W赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機（波長：808nm、露光エネルギー量 300 mJ/cm^2 ；ライン電子社製）にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1（ポリクロームジャパン社製）1：5希釈溶液を用い手現像にて30℃、60秒間の条件で現像を行い、

水洗後、ガム液UG1（ポリクロームジャパン社製）処理を施して乾燥し、印刷版4を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【0132】【実施例5】カーボンブラックCWA（アクリル酸樹脂でグラフト化されたカーボンブラック；カーボンブラック含有量55重量%；チバガイギー社製）30.0g、蒸留水55.0g、イソプロピルアルコール60.0gおよび重炭酸ナトリウム5.0gをカッタC20装着のホモジナイザーHG30（日立製作所社製）にて10分間攪拌粉碎した後、15マイクロメートルのフィルターを通して濾過してカーボンブラックCWAの分散液を得た。この分散液は固形分を21.0重量%含有していた。

【0133】参考実施例3で得られたポリウレタン樹脂粒子の水分散体36.0gに攪拌しながら上記のカーボンブラックCWA分散液30.0g、蒸留水74.0g及び弗素系界面活性剤としてメガファックF-470（大日本インキ化学工業社製）0.7重量%含有したメタノール溶液30.0gをこの順番で加え、さらに室温にて10分間攪拌して塗布液とした。

【0134】予めマット剤を除去したポジ型PS版HP（ポリクロームジャパン社製）の上に、塗布液をロッド番号#16のワイヤーバーを用いて塗布し、50℃3分間乾燥し、本発明の平版印刷版原版5を得た。塗布量は1.4g/m²であった。

【0135】平版印刷版原版5を用い、1W赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機（波長：808nm、露光エネルギー量300mJ/cm²；ライン電子社製）にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1（ポリクロームジャパン社製）1：5希釈溶液を用い手現像にて30℃、60秒間の条件で現像を行い、水洗後、ガム液UG1（ポリクロームジャパン社製）処理を施して乾燥し、印刷版5を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【0136】【実施例6】カーボンブラックCWA（アクリル酸樹脂でグラフト化されたカーボンブラック；カーボンブラック含有量55重量%；チバガイギー社製）30.0g、蒸留水55.0g、イソプロピルアルコール60.0g、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（10%水溶液）を、カッタC20装着のホモジナイザーHG30（日立製作所社製）にて10分間攪拌粉碎した後、15マイクロメートルのフィルターを通して濾過してカーボンブラックCWAの分散液を得た。この分散液は固形分を21.0重量%含有していた。

【0137】上記のカーボンブラックCWA分散液30.0gに蒸留水40.0g及び弗素系界面活性剤としてメガファックF-470（大日本インキ化学工業社製）0.7重量%含有したメタノール溶液30.0gをこの順番で加え、さらに室温にて10分間攪拌して塗布液とした。

【0138】予めマット剤を除去したポジ型PS版HP（ポリクロームジャパン社製）の上に、塗布液をロッド番号#16のワイヤーバーを用いて塗布し、50℃3分間乾燥し、本発明の平版印刷版原版6を得た。塗布量は1.2g/m²であった。

【0139】平版印刷版原版6を用い、1W赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機（波長：808nm、露光エネルギー量300mJ/cm²；ライン電子社製）にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1（ポリクロームジャパン社製）1：5希釈溶液を用い手現像にて30℃、60秒間の条件で現像を行い、水洗後、ガム液UG1（ポリクロームジャパン社製）処理を施して乾燥し、印刷版6を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【実施例7】参考実施例4にて作製したカーボンブラック含有アニオン型自己水分散性樹脂粒子の分散液を予めマット剤を除去したポジ型PS版HP（ポリクロームジャパン社製）の上に、塗布液をロッド番号#34のワイヤーバーを用いて塗布し、50℃3分間乾燥し、本発明の平版印刷版原版7を得た。塗布量は1.2g/m²であった。

【0140】平版印刷版原版7を用い、1W赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機（波長：808nm、露光エネルギー量400mJ/cm²；ライン電子社製）にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1（ポリクロームジャパン社製）1：5希釈溶液を用い手現像にて30℃、60秒間の条件で現像を行い、水洗後、ガム液UG1（ポリクロームジャパン社製）処理を施して乾燥し、印刷版7を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【0141】【参考実施例5；印刷テスト1】予めテストパターンが書き込まれたフィルムを用い、P-806-Gプリンター（大日本スクリーン社製）にて35カウントでポジ型PS版HP（ポリクロームジャパン社製）上に画像を焼き付け、現像液PD1（ポリクロームジャパン社製）およびフィニッシングガムPF2（ポリクロームジャパン社製）を充填した自動現像機PD-912P（大日本スクリーン社製）にて30℃、12秒の条件で現像およびガム処理を行い、乾燥して従来法による比較印刷版とした。

【0142】標準となる従来法に従って作製された比較印刷版と、本発明による印刷版1及び2とを印刷機RZK（ローランド社製）に3面付けし、インキGEO-S-G紅N（大日本インキ化学工業社製）、湿し水NA108W（大日本インキ化学工業社製）1：50希釈、用紙ロイヤルコート（王子製紙社製）を用いて5万部の印刷テストを実施した。印刷物の評価項目としては、網点（2%、50%、98%）の太り、細り、付き具合、マイクロラインの付き具合、水幅、汚れ戻り、インキの着肉状況、刷りだし状況、印刷物濃度変化、地汚れ状況

等であるが、印刷刷版1及び2の印刷物にはバンディング等の問題は見られず、5万枚印刷後における印刷物評価項目においても標準となる従来法に従って作製された比較印刷刷版による印刷物と全く同等の評価を得た。

【0143】【参考実施例6；印刷テスト2】さきの参考実施例5と全く同様の方法にて作製された従来法による比較印刷刷版と、本発明による印刷刷版3及び4とを印刷機RZK（ローランド社製）に3面付けし、インキGEOS-G紅N（大日本インキ化学工業社製）、湿し水NA108W（大日本インキ化学工業社製）1：50希釈、用紙ロイヤルコート（王子製紙社製）を用いて5万部の印刷テストを実施した。印刷物の評価項目としては、網点（2%、50%、98%）の太り、細り、付き具合、マイクロラインの付き具合、水幅、汚れ戻り、インキの着肉状況、刷りだし状況、印刷物濃度変化、地汚れ状況等であるが、印刷刷版3及び4の印刷物にはバンディング等の問題は見られず、5万枚印刷後における印刷物評価項目においても標準となる従来法に従って作製された比較印刷刷版による印刷物と全く同等の評価を得た。

【0144】【参考実施例7；印刷テスト3】本発明による印刷刷版5、6及び7とを印刷機RZK（ローランド社製）に3面付けし、インキGEOS-G紅N（大日

本インキ化学工業社製）、湿し水NA108W（大日本インキ化学工業社製）1：50希釈、用紙ロイヤルコート（王子製紙社製）を用いて5万部の印刷テストを実施した。印刷物の評価項目は、網点（2%、50%、98%）の太り、細り、付き具合、マイクロラインの付き具合、水幅、汚れ戻り、インキの着肉状況、刷りだし状況、印刷物濃度変化、地汚れ状況等であるが、印刷刷版5、6および7の印刷物にはバンディング等の問題は見られず、5万枚印刷後に於ける印刷物評価項目においても標準となる従来法で作製された印刷物と全く同等の評価を得た。

【0145】

【発明の効果】本発明によるポジ型平版印刷版原版を用いた印刷刷版作製方法によれば、コンピューターからのデジタル情報を高密度エネルギー光を使って直接印刷版原版に書き込むことが出来、バンディング等、高密度エネルギー光を使うことにより生じるトラブルもなく、しかも高密度エネルギー光による書き込み後、ただ1回の現像処理により良好な印刷刷版が得られる。又、本発明の方法によって作製された印刷刷版は、従来法によって作製されたポジ型PS版からの印刷刷版と比較して、印刷特性において全く変わらない印刷刷版である。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 泰之
千葉県千葉市花見川区瑞穂2-1-1-20
-1409
(72)発明者 田代 南征
千葉県袖ヶ浦市長浦駅前7-4-6

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AB03 AC04 AC08
AD03 BE01 CB42 CC04 CC11
DA13 DA31 FA17 FA39
2H096 AA06 BA10 BA20 EA04 EA05
GA08 HA02
2H114 AA04 AA23 AA24 AA30 BA02
DA03 DA33 DA34 DA43 DA46
DA51 DA52 DA55 DA56 DA60
EA01 EA08 GA01 GA26